

福井大学

工学部 研究報告

第23巻 第2号

昭和50年9月

急冷 KCl:Pb 単結晶中の $272\text{m}\mu$ 分光吸収帯の温度変化中 峠 哲 朗^{*}・浅 田 拓 志^{*}・岩 本 博 文^{*}Temperature Dependence of $272\text{m}\mu$ Absorption Band in a Rapidly Grown KCl:Pb Single Crystal

Tetsuro NAKATAO, Hiroshi ASADA, Hirofumi IWAMOTO

(Received Apr. 15, 1975)

We observed the behavior of $272\text{m}\mu$ absorption band in different KCl:Pb single crystals grown rapidly from the melt and obtained the following results: (1) The temperature dependence of the above band is explained frequently by the configuration model but not sometimes. The latter appears on the fragments of greater impurity concentration. (2) Several adiabatic potential constants K , A , B , in the model vary systematically in the range of fiftyth in the present samples, for example, under the relation: $A=1.2\sqrt{K}$ (3) The crystals are classified qualitatively in (1) and quantitatively in (2), and then both classification fits well each other. The remarkable variation of the present constants suggests us that the atomic situation in the lattice structure also depends on the practical procedure at the crystallization.

1. 序 論

結晶中の不純物単位の分光吸収による研究は色中心の研究と共によくなされており、例えば KCl:Tl の不純物中心の吸収機構についての Williams¹⁾ の報告など数多くある。一方、結晶作製時における巨視的な不純物の挙動、特に偏析現象については引上げ法での不純物濃度と偏析係数の関係を与えた Burton²⁾ の報告、Pfann³⁾ による帯域純化法についての報告などがある。また不純物を高濃度に含んだ場合に生ずる結晶内でのセル構造の発生機構についての報告がある⁴⁾。

しかしながら、これらの巨視的な不純物挙動と微視

的な不純物単位の関連を論ずる研究は従来あまりなされていなかった。われわれはその一例として KCl 融液をるつぽ内で急冷して単結晶を作製し得られた結晶中の Pb による不純物吸収の特性を調べて、 $272\text{m}\mu$ 吸収帯の強さが不純物量および冷却速度に依存することを報告する⁵⁾ と共に急冷結晶中には機械的、分光的な各種の欠陥体が結晶成長あるいは自然へき開現象と密接に関連して見出されることを報告した⁶⁾。

今回は $272\text{m}\mu$ 分光吸収帯の温度による変化の特徴を従来の理論的考察と比較し、結晶作製条件の微少な差異によって理論から大きく外れる場合のあることおよびそれを結晶性の良否区分に用い得ることを報告する。

^{*}応用物理学科

2. 配置座標モデルによる吸収曲線の形状

KCl 単結晶中の不純物Pbによる 272m μ 吸収帯の吸収スペクトルの温度変化に関しては、 F 中心についての半古典的な 1 次元配置座標モデルがよく用いられている⁷⁾。すなわち結晶格子からの座標を x とした時、電子が基底状態 l にある時の格子系に対する断熱ポテンシャルおよび励起状態 m と基底状態との断熱ポテンシャルの差を次の形に書く。

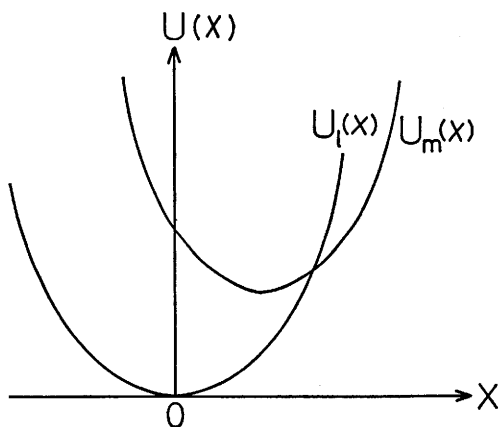


Fig. 1. Simple model of adiabatic potential

$$U_l(x) = \frac{1}{2} K x^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta U = U_m(x) - U_l(x) = A x - \frac{1}{2} B x^2 + h\nu_{ml} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに K , A , B , ν_{ml} は定数である。また電子が基底状態 l と励起状態 m に関係した吸収曲線の形状因子 $I_{ml}(\nu)$ は Frank-Condon の原理により次式で与えられる。

$$I_{ml}(\nu) = |M_{ml}|^2 \frac{1}{A \Gamma \sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \left\{ \exp\left[-\frac{(1+\Gamma)^2 A^2}{2B^2 \langle x^2 \rangle}\right] + \exp\left[-\frac{(1-\Gamma)^2 A^2}{2B^2 \langle x^2 \rangle}\right] \right\} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\Gamma = \left[1 - 2Bh\nu - h\nu_{ml}/A^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{M\omega} \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right],$$

$$\omega = \left(\frac{K}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ここに M_{ml} は遷移電気双極子モーメントの行列要素で x に無関係に一定であると仮定しており、 $\langle x^2 \rangle$ は格子振動を質量 M , 振動数 ω の一次元振動子として Bose 統計により平均したものである。

今(3)式から吸収曲線の一次モーメントを計算し、さらに結晶の熱膨張による格子間隔の変化による影響を考慮して補正項 ηT を入れると吸収のピーク位置は次式で与えられる。

$$h\bar{\nu} = h\nu_{ml} - \frac{B\hbar}{4M\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) - \eta T \quad \dots\dots\dots(5)$$

B が十分小さい時は(3)はガウス型になり、その二次モーメントから吸収曲線の半値幅に相当するエネルギー W が次式で与えられる。

$$W = \{ \langle (h\nu - h\bar{\nu})^2 \rangle \}^{\frac{1}{2}} = C \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$C = A \left\{ \frac{\hbar^2}{KM} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

あるいは温度によって次の 2 つの簡単な近似を用い得る。すなわち、

$$W \approx C'T^{\frac{1}{2}}, \quad C' = A\sqrt{\hbar/K} \quad (kT \gg \hbar\omega) \quad \dots\dots\dots(7 \cdot a)$$

$$W \approx C \quad (kT \ll \hbar\omega) \quad \dots\dots\dots(7 \cdot b)$$

M_{ml} は温度によらず一定である為、積分吸収断面積は、

$$\int I_{ml}(\nu) d(h\nu) = |M_{ml}|^2 = D \quad (\text{const.}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

となり温度により変わらない。吸収曲線形状因子(3)がガウス型であれば、 $D = \alpha \times W$ が成立つから吸収係数 α の温度変化は次のように書かれる。

$$\alpha = \frac{D}{C} \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(9)$$

あるいは温度によって次の 2 つの近似表式に書かれる。すなわち、

$$\alpha \approx aT^{-\frac{1}{2}}, \quad a = \frac{D}{A} \sqrt{K/\hbar} \quad (kT \gg \hbar\omega) \quad \dots\dots\dots(10 \cdot a)$$

$$\alpha \approx D/C \quad (kT \ll \hbar\omega) \quad \dots\dots\dots(10 \cdot b)$$

3. 実 験

今回の試料結晶は PbCl_2 を 0.005~0.1g% 混入した KCl 融液を直径 3cm, 深さ 4cm のるつぼ内で約 1.6K/min の速度で冷却して作った。今回、不純物量は融液中の Pb 濃度で示し、したがって得られた結晶のうちるつぼ底部からとった試料(添字 B を付して示す)ではこれよりも不純物濃度が低く、上部試料(添字 T)では濃度が高い。

スペクトルは日本分光 VUV-IB 型自記真空紫外分光光度計を用いて測定したが、試料温度を変化させる為の試料取付ヘッドは試作したのでそれについて述べる。なお光源は水素放電管、光通路の到達真空度は回転ポンプおよび拡散ポンプ使用時に 10^{-4} Torr である。

(i) 高温用の試料取付けヘッドは Fig. 2 (a) のものを用いこの時試料加熱によって測定系が影響を受け

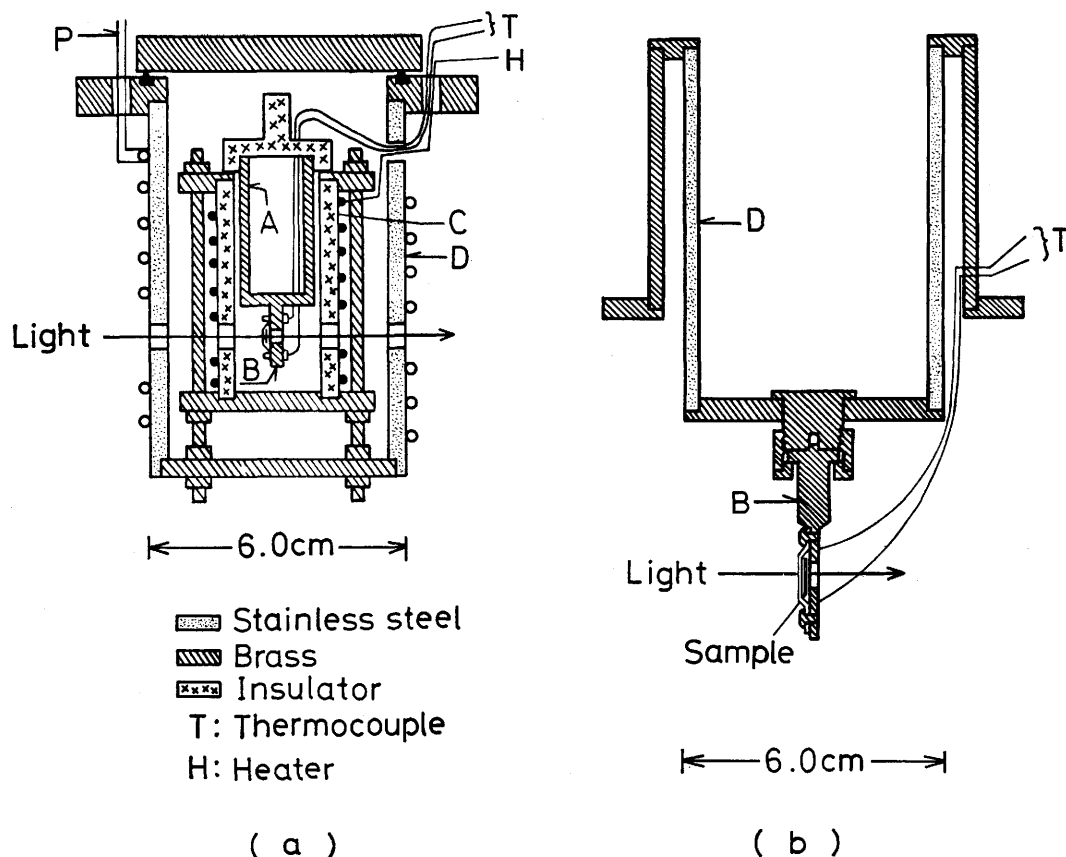


Fig. 2. Sample head for the experiments at (a) high temperature and (b) low temperature

ないこと、短時間に試料温度を調節し得ることを注意した。試料加熱時は電熱線Hで碍管Cを加熱し熱放射によって円筒Aを加熱する。試料はAからの熱伝導によって加熱される取付け台Bに接着させる。Dは電熱線から光量測定部分への熱放射を防ぐためのものでステンレスパイプのまわりに水冷用パイプPを巻いてあるが、これを用いてもヒーター電流が大きいと放射の影響が大きいため今回はその影響を無視できる範囲で測定した。試料の温度は試料位置に対称なB上の二点の温度をアルメルクロメル熱電対で測定し推測する。このヘッドでは試料の加熱速度は約15K/min、加熱中での上記二点の温度差は7K以下、一定温度に保持している時の温度の時間的な変化は1K以下である。

(ii) 低温用ヘッドはFig. 2 (b)に示す。試料の温度変化は保温筒D内に液体窒素またはヒーターを投入して行なう。Dは熱伝導の悪いステンレスを用いたが他は真鍮製である。試料の温度測定は銅—コンスタンタン熱電対を用いて (i) と同様に行なう。ヘッドを最

も速く冷却する時は液体窒素注入開始より約9分で取付け台Bはほぼ最低到達温度77Kに達し、その後自然放置による加熱を行なった時の温度上昇速度は約1.5 K/minである。

3.1 吸収スペクトルの概要

各種温度で急冷KCl単結晶の紫外吸収スペクトルを測定した一例をFig. 3に示す。不純物Pbによる190m μ ~ 220m μ の吸収帯と272m μ 吸収帯とが見られる。前者は低温(87K)でいくつかの吸収帯に分かれそれら個々の吸収の強さの相対的關係は不純物量、結晶作製操作等の差異によって変化するようであるが、その波長領域では光源強度が小さい為スペクトルの測定精度が悪く今回は議論しない。272m μ 吸収スペクトルは温度上昇と共に大きく変化している。

今回作製した多くの試料に於いて272m μ 吸収での吸収曲線形、半値幅、ピーク位置、ピーク値、積分吸収断面積などの温度変化を調べた結果、多くの場合配

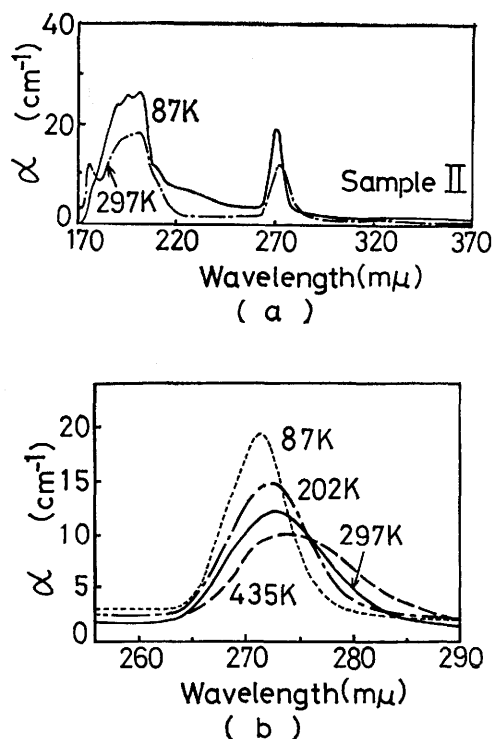


Fig. 3. Absorption spectra

置座標モデルに於ける吸収曲線の温度特性(5)~(10)式とよく合致するが、それらから著しくはずれた幾つかの例も見られその外れの状況は結晶によって異なる。すなわち、ある結晶ではピーク値の温度変化が問題であり他の結晶では半値幅の温度変化が異常特性を示すので、次項にそれぞれの場合について実例を示し次節でそれらをまとめて討論する。

3.2 272mμ吸収の異常特性

(i) スペクトルの曲線形はガウス型に近い。(9)式の α の振動数依存性についてはこれまでF中心の場合

に於ける次の経験式が用いられている。

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp[-a(h\nu - h\nu)^b] \quad \dots\dots(11)$$

ここで $h\nu$ は吸収ピークのエネルギー、 α_0 , $a(>0)$ は定数である。 $b=2$ の時これはガウス型分布を示し、

$$\{|\ln \alpha_0 / \alpha(\nu)|\}^{\frac{1}{2}} = a|(h\nu - h\nu)|$$

は $\nu = \bar{\nu}$ に関して対称な $h\nu$ の直線的関数となる。今回の測定結果について $\{|\ln \alpha_0 / \alpha(\nu)|\}^{\frac{1}{2}}$ を $h\nu$ の関数として描いた例を Fig. 4 (a) に示す。ピーク (すなわち $\nu = \bar{\nu}$) より短波長側、長波長側での傾きを各々 a_+ , a_- とする時、 $(a_-/a_+ - 1) \times 100 \equiv r$ の値はガウス型分布からのずれの程度を表わすもので、それを計算した結果多くの場合は ± 20 の誤差の範囲内で $r=0$ となる。しかし温度上昇時に 427~600K の範囲で 60~80 となる結晶 I および 77~336K の範囲で 113~64 となる結晶 VII がみられ Table. 1 中に記してある。前者は不純物量が少ないもの、後者は多いものであるから系統的に調べることが望まれるが、そのためには r の値をもっと精度良く測定する必要がある今回は詳しい議論は行わない。

(ii) 272mμ吸収帯の半値幅の温度変化は Fig. 4(b) に示すようで、結晶 III は (7・a) 式と良く合致するけれども結晶 VII はプロットが直線上にある点では (7・a) 式に近いが、その直線が原点を通らない。また結晶 VI は高温部では (7・a) 式と合致するが低温部では合致しない。

(iii) 吸収ピークの吸収係数の温度変化は Fig. 4 (e) に示すようで、結晶 II は (10・a) 式と良く合致するけれども、結晶 VI は (10・a), (10・b) 式に対応した直線および飽和性を示すが実験より得られた ω の値 (4.2参照) を用いて両近似の成立する温度領域を検討すれば両式の成立条件とは著しく異なる。結晶 VII は飽和直線に近いが低温では吸収が小さくなっているだけでなく、実際には常温での吸収曲線は僅かに二つの

Table. 1. Potential Constants.

Sample	Impurity concentration	Irregular value of r	ω (10^{12}sec^{-1})	K (eV/A ²)	A (eV/A)	B (eV/A ²)	h (eV)
I	0.005(g%)	60~80 (427~600K)	10.4	2.4	2.0	8.4	4.61
II	0.01B	—	20.9	9.6	3.3	31	4.59
III	0.01	—	26.0	14.9	4.0	49	4.60
IV	0.01	—	32.3	23.0	7.5	130	4.56
V	0.01T	—	25.2	27.5	4.7	71	4.59
VI	0.1	—	31.2	21.5	4.9	84	4.59
VII	0.1	—	41.1	37.4	10.1	177	4.57
VIII	0.1	113~64 (77~336K)	67.3	100	8.8	884	4.65

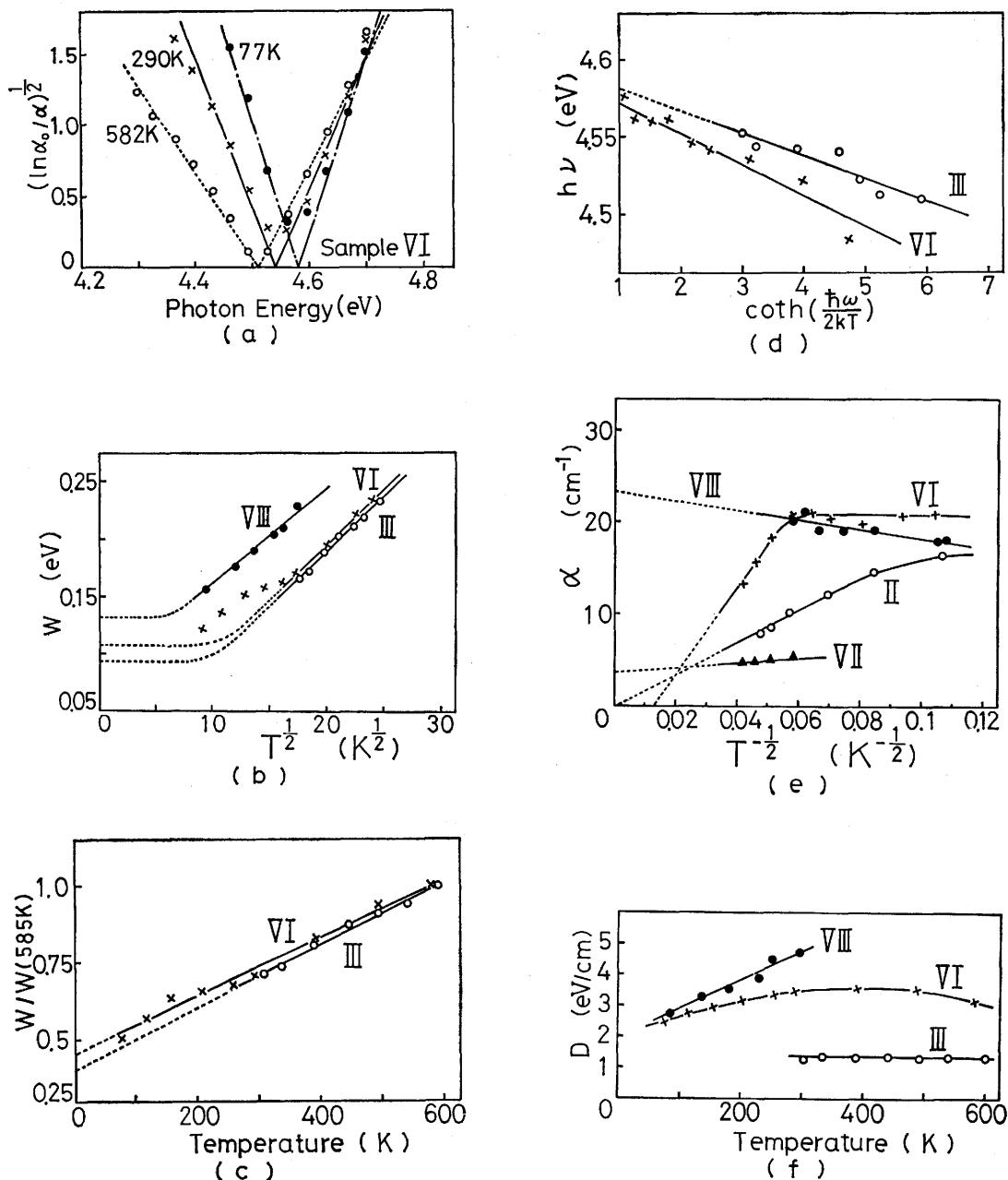


Fig. 4. Several features of 272mμ absorption band

ピークに分裂しているのをそれを単一の吸収帯で置き変えると、常温での吸収は一層大きくなる為このプロットは $(10 \cdot b)$ 式からかなり外れを持つこととなる。結晶Ⅶは直線領域のみ観測されるが原点を通らない点で異常な結果である。

(iv) 積分吸収断面は Fig. 4 (f) に示すようであり、結晶Ⅲは温度に無関係であってほぼ(8)式と合致

する。結晶Ⅶでは温度と共に著しく増大し、結晶Ⅵでは低温領域で減少している。

4. 特性の分類

数個のるつぼ中に得られた多数のKCl単結晶片について 272mμ特性吸収を測定した結果、これらの結晶は全て作製操作がほぼ同一であるにもかかわらず場合

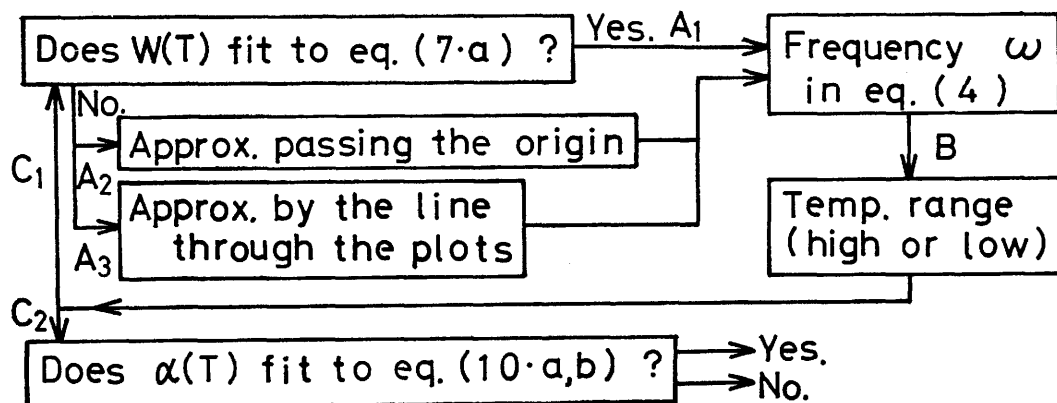


Fig. 5. Procedure for X-division

によっては前節に述べた異常特性が得られたことは興味がある。ここではそれらの異常性の大小に着目し結晶片を分類する。

4.1 定性的区分

まず Fig. 5 の操作を考える。すなわち、ほとんどの場合に半値幅 W の温度変化は(7)式に合致するから、図中の操作 A_1 , B (4.2 参照) によってそれぞれの試料につき(7), (10)両式の低温および高温近似領域を区別できる。したがって C_1 , C_2 の操作によって実験で得られた各種パラメーターの温度変化がそれぞれの温度領域に対応する近似式(7), (10)に合致するか否かを検討し次の区分を行なう。

X_1 : 半値幅、ピーク値ともに理論式に合致する結晶片

X_{2a} : 半値幅が理論式に合致し、ピーク値が合致しない結晶片

X_{2b} : 半値幅が理論式に合致せず、ピーク値が合致する結晶片

X_3 : 両者とも理論式に合致しない結晶片

しかしながら、 X_{2a} と X_{2b} は W , α のいずれか一方が理論式(7), (10)に合わない点では同等であり、両者合わせて今後は X_2 と書く。

Table. 2. Classification of Crystals.

	α	W	Sample
X_1	○	○	I, II, III
X_2	×	○	IV, VI, VII
	○	×	V
X_3	×	×	VII

以上を総合すれば各試料は Table. 2 のように整理され、不純物特性吸収の温度変化からみると表の上から下へ移るにしたがって結晶が不良となることが推測される。

4.2 定量的区分

次に各結晶片に於ける分光学的特性の差異を配置座標モデルに於ける断熱ポテンシャルの定数値によって表わす。一例として Fig. 4 (c) は結晶 III, VI での半値幅の温度変化を 585K での値を基準として示したもので、プロットを直線に近似することによって $T =$

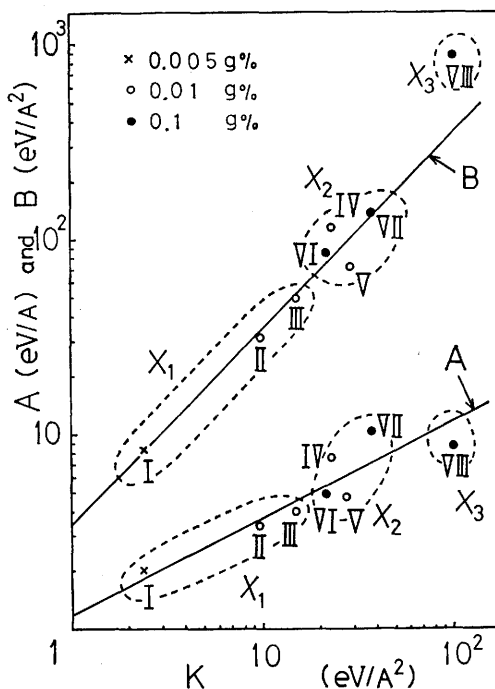


Fig. 6. Relation A and B with K

0K での外挿半値幅 C を得る。また Fig. 4 (b) の直線部分の傾き C' が得られると、 M を 6 個の Cl 負イオンの質量の和とすることにより、(6)、(7・a) 両式から K および A 、従って (4) 式より ω が求まる。次にピーク位置の温度変化 Fig. 4 (d) を (5) 式で近似 (但し、 ηT の項無視) することにより定数 B 、 $h\nu_{ml}$ が知られる。これらの定数値を Table. 1 に示す。

これより次の点がわかる。すなわち、

(i) A の K 依存性を Fig. 6 に示す。但し半値幅温度変化が理論と合致しない結晶片では Fig. 5 の操作 A_2 (プロットが直線上にない時)、 A_3 (プロットが直線上にある時) を用いたので定数値 K 、 A が正確でない。これらのプロットはほぼ $A=1.2\sqrt{K}$ で近似できる。

(ii) B の K 依存性についても同図に合わせ記入してある。但し、定数 B を求める時 (5) 式の補正項 ηT を無視したので B 、 $h\nu_{ml}$ の値は誤差が大きい。図のプロットは $B=3.4K$ で近似できる。

(iii) Table. 2 の結晶区分を図中に記入すると、その区分に応じてこれらの定数が系統的に変化し、特に不純物量が多い場合に結晶の質が悪くなるという当然の結果が得られた。

(iv) 以上の諸結果より断熱ポテンシャルの曲率 K が 50 倍程度変化するような極端な結晶内の原子の状態の変化に際しても明らかな系統性が示された。これは急速冷却によって生じた結晶格子の乱れおよび高濃度の不純物原子による相互作用の効果であると思われ、理論的にも興味があると共に分光学的な不純物の特徴を通じての結晶成長の研究が可能であることを推測し得る。

5. 結 語

比較的急速な冷却による単結晶中での不純物 Pb に

よる 272m μ 分光吸収特性を測定し、配置座標モデルによってその特徴を調べて次の結果を得た。すなわち、

(i) 272m μ 分光吸収帯は多くの場合、理論式とよく合致した温度特性を示すが、結晶作製操作はほぼ同一であるにもかかわらず結晶によっては理論式から強く外れるものがあり、その観点から結晶を分類することができる。

(ii) スペクトルから求めた配置座標モデルに於ける諸定数値 K 、 A 、 $h\nu_{ml}$ 、 B は (i) の分類に応じて系統的に変化し、例えば $A=1.2\sqrt{K}$ が成立する。これは K が 50 倍変化した場合も成立することが注目され、特に急速冷却によって生じた高濃度の不純物原子間の相互作用が強く生じたものと思える。

しかしながら今回は不純物濃度および結晶作製操作の詳細が明らかでない為、異常特性との関連性について今後検討を要する。

参 考 文 献

- 1) E. E. Williams : J. Chem. Phys., 19(1951) 457
- 2) J. A. Burton, et al : J. Chem. Phys., 21 (1953) 1991
- 3) W. G. Pfann : Solid State Phys., Vol IV (1957)
- 4) W. A. Tiller : J. Appl. Phys., 29 (1958) 611
- 5) 中峠哲朗, 坂手克士 : 福井大工報, 18 (1970) 229
- 6) 中峠哲朗 : 応用物理, 37 (1968) 1128
- 7) Y. Kaifu : Japan J. Appl. Phys., 16 (1961) 1605